第 28 卷 第 5 期 2016 年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.5 Sep. 2016

含硫原油对X65钢管道顶部腐蚀实验研究

程雅雯[1,2] 赵会军[1] 周立辉[3] 张 璇[3] 彭浩平[1] 张伟刚[1]

1. 常州大学 江苏省油气储运重点实验室 常州 213016;
2. 中国石化胜利油田石油开发中心有限公司 东营 257000;
3. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田分公司油气工艺研究院 西安 710000

摘要:利用高温腐蚀试验箱,模拟输油管道的腐蚀环境,研究X65钢管道在含硫原油中的腐蚀行为。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和X射线衍射 (XRD) 等分析技术,对比分析不同腐蚀时间、温度下样品腐蚀产物的组织形态与成分,研究腐蚀时间及原油温度对X65钢管的腐蚀影响规律。结果表明,随着腐蚀时间的延长,试样腐蚀速率先增大后减小,最后趋于某一定值;温度对试样腐蚀速率影响较明显,由于重力作用腐蚀产物呈下坠状附着在试样表面,腐蚀形态为全面腐蚀。在低温时腐蚀产物主要成分为铁的氧化物,在温度较高时腐蚀产物中出现Fe_2S等具有保护性的腐蚀产物。

关键词:X65钢 温度 顶部腐蚀 腐蚀形态 腐蚀速率

中图分类号:TG172 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2016)05-0485-04

Experimental Study on Top-of-Line Corrosion Behavior of X65 Steel by Crude Oil

CHENG Yawen[1,2], ZHAO Huijun[1], ZHOU Lihui[3], ZHANG Xuan[3], PENG Haoping[1], ZHANG Weigang[1]

1. Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China;
2. Petroleum Development Center Co., Ltd., SINOPEC Shengli Oil Field, Dongying 257000, China;
3. PETRO China Changqing Oilfield Branch Company of Oil & Gas Technology Institute, Xi'an 710000, China

Abstract: The corrosion behavior of different locations of X65 steel oil pipeline was investigated using a high-temperature corrosion test chamber, which aims to simulate the real corrosive environments of oil pipelines. Then the morphology and composition of the corrosion scales were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results demonstrated that with the increasing time, the corrosion rate of X65 steel increased firstly and then slowed down to a lower level for long term. While temperature has obvious influence on the corrosion rate of the X65 steel, which presented the top area of the pipeline, where the steel suffered from uniform corrosion with formation of water drop-like corrosion products adhere to the steel surface. At low temperature, the main component of the corrosion products were iron oxide, in the contrast, at high temperature a protective corrosion product com-

定稿日期:2015-11-26
基金项目:中国石油长庆油田项目 (15AQ-FW-003) 资助
作者简介:程雅雯,女,1990年生,硕士
通讯作者:赵会军,E-mail:zhj@cczu.edu.cn,研究方向为管道腐蚀与防护
DOI:10.11903/1002.6495.2015.328

posed mainly of Fe_2S could form.

Key words: X65 steel, temperature, top of line corrosion (TLC), corrosion morphology, corrosion rate

1 前言

随着对清洁能源要求的不断提高，我国石油、天然气的开采量不断扩大，而油井的产出物大多都是油气水多相混合物，混合物中的酸性气体、有机酸等会造成管道腐蚀，特别是顶部腐蚀的发生。最早发现的顶部腐蚀是20世纪60年代末法国的LACQ气田的集输管道，尽管该管道长期注入缓蚀剂，但管道顶部仍发生严重腐蚀。柴成文等[1]指出，顶部腐蚀主要发生在缺乏良好保温层且管道内外温差较大的海底输油管道、湿气输送管道或多相流输送管道中。由于管道内外温差较大，气体中的水蒸气在顶部冷凝形成冷凝液，冷凝液中往往含有一些腐蚀性物质 (如CO_2、H_2S、有机酸等)，同时管道中液体的低流速流动会加速这些物质在冷凝液中的溶解速度，就会在管道顶部造成较为严重的顶部腐蚀现象[2-4]。

目前，我国石油天然气管道中应用较为广泛的X65管线钢腐蚀问题日渐突出。本文使用原油腐蚀试验箱来模拟管道的流动腐蚀环境，研究X65钢在含硫原油中的顶部腐蚀行为，同时分析不同腐蚀时间、温度对X65钢的腐蚀产物组织和形态的影响规律，为研究X65钢管在原油环境下的顶部腐蚀行为提供理论基础。

2 实验方法

实验材料选用常用的X65钢，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.16，Si 0.45，Mn 1.60，P 0.02，S 0.01，V 0.06，Nb 0.05，Ti 0.06，Cu 0.2。实验用腐蚀试样尺寸为50 mm×25 mm×2 mm的条形试样，其表面用YM-2A金相试样预磨机逐级打磨至1500#，并用抛光机抛光，然后用无水乙醇清洗，丙酮除油，冷风吹干后称重并标记，以便计算腐蚀速率。

实验所用中质原油，其物理特性见文献[5]。可以看出，含硫量在0.5%~2.0%之间属于含硫原油，含水率小于3.0%，此原油含水率较低。实验前对其进行30 ℃水浴加热2 h，以提高原油流动性。

实验所用装置为自行研制的原油腐蚀试验箱，腐蚀箱压力为常压，温度由水浴箱控制，腐蚀内箱箱体外接循环油泵和节流阀控制原油流速，流速为0.5 m/s；冷凝水箱接循环的常温水使水箱箱壁温度保持在20 ℃左右，水浴箱水浴温度越高，与冷凝水箱箱壁形成的温差越大，在箱体顶部加腐蚀试样架，模拟原油对管道顶部的腐蚀。

实验前把腐蚀试样安装在顶部的试样卡槽中，把原油倒入腐蚀箱，通入高纯度的氮气2 h以除氧，然后密封箱体，升高温度到30 ℃进行预热，每个实验放置4个腐蚀试样以保证结果的可靠性。实验结束后将试样取出，用丙酮除油，然后将部分试样浸泡在清洗液 (20 mL 0.5%稀盐酸和20 mL 0.5%苯扎溴铵的混合液) 中5 min，去除试样表面的腐蚀产物，使试样表面没有明显的腐蚀痕迹，再用去离子水冲洗，最后用NaOH溶液去除试样表面的酸并用去离子水冲洗，冷风吹干，用电子天平对其进行称重，用失重法计算腐蚀试样的平均腐蚀速率。另取试样用JSM-6510扫描电子显微镜 (SEM) 观察腐蚀产物的表面形貌，并用能谱仪 (EDS JSM-6510) 对腐蚀产物的化学成分进行分析，同时采用APEXIIDUO X射线衍射仪 (XRD) 分析腐蚀产物的物相。

实验分为两组，第一组为不同腐蚀时间实验，实验水浴箱温度为80 ℃，冷凝水箱箱壁温度保持在20 ℃左右，试样实验时间分别为48，72，96，120和144 h；第二组为不同腐蚀温度实验，每个试样的实验时间为168 h，实验起始温度为30 ℃ (实验允许温度浮动为±3 ℃)，温度梯度为10 ℃，实验温度在30~100 ℃之间变化。

实验利用腐蚀试件前后重量的变化来测定X65钢的腐蚀速率[6]，即用失重法测腐蚀速率，如下式：

$$V = \frac{m_0 - m_1}{S \times t} \tag{1}$$

其中，m_0为试样初始质量，g；m_1为实验后不含腐蚀产物的试样质量，g；S为试样表面积，m^2；t为腐蚀实验时间，h；V为失重法表示的腐蚀速率，g/(m^2·h)。

将失重法测量的平均腐蚀速率换算成用单位时间内的平均侵蚀深度表示的腐蚀速率，如下式：

$$B = \frac{V \times 24 \times 365}{100^2 \times \rho} \times 10 = 8.76\frac{V}{\rho} \tag{2}$$

其中，V为失重法表示的腐蚀速率，g/(m^2·h)；ρ为金属材料密度，g/cm^3；B为侵蚀深度表示的腐蚀速率，mm/a。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀速率分析

3.1.1 不同腐蚀时间对顶部腐蚀速率影响 图1为X65钢试样顶部腐蚀速率随腐蚀时间的变化图。由实验发现，试样基体表面保护性腐蚀产物膜在24 h后形成，约72 h内缓慢增厚。本次实验按照

48，72，96，120 和 144 h 的时间顺序依次取出试样。在反应初期，腐蚀速率快速升高，随着时间的延长，X65 钢的腐蚀速率下降，在 120 h 后腐蚀速率下降趋势减缓，基本趋于某一定值。经过分析，在腐蚀初期试样基体表面没有形成保护性膜，同时湿气中含有大量腐蚀性物质，导致腐蚀速率较大；随着腐蚀过程的进行，腐蚀性物质浓度降低却得不到补充，腐蚀性减弱，而金属表面已形成了具有保护作用的腐蚀产物膜，腐蚀速率下降并趋于稳定。由于此时的腐蚀速率已经不再明显变化，所以以后的实验测试周期选为 168 h。

3.1.2 不同腐蚀温度对顶部腐蚀速率影响

图 2 为箱体顶部不同温度 (30，40，50，60，70，80，90 和 100 ℃) 条件下 X65 钢试样的腐蚀速率。可以看出，低温时试样腐蚀速率较低，增长较缓慢，随着温度的升高，试样腐蚀速率增速变大，特别是当温度大于 50 ℃时，腐蚀速率大幅增加。这种差别是由于温差的增大，使湿气加速在管道顶部冷凝，顶部试样与冷凝水的侵润面积增大而冷凝水中又含有多种腐蚀性物质，腐蚀性物质在水中电离会大大加快，试样的腐蚀速率因而增大；另一方面，较高的温度加快了硫化腐蚀的反应速率，同时也促使一部分非活性硫转化为活性硫[7]。在实验条件范围内，箱体顶部试样的腐蚀速率随着温度的升高先增大后减小，在温度 90 ℃时达到最大值，之后略有减小。这种趋势的出现主要是较高的温度可使具有保护性的 FeS_2 产物更加致密，从而具有很好的保护性能，致使腐蚀速率降低[8,9]。研究发现[10]，湿气中的 H_2S 在温度较低时发生的顶部腐蚀，会在其内表面形成少量的不具保护性的 Fe_9S_8，只有当温度高于 100 ℃时，才会生成保护性较好的 $Fe_{1-x}S$ 和 FeS_2。

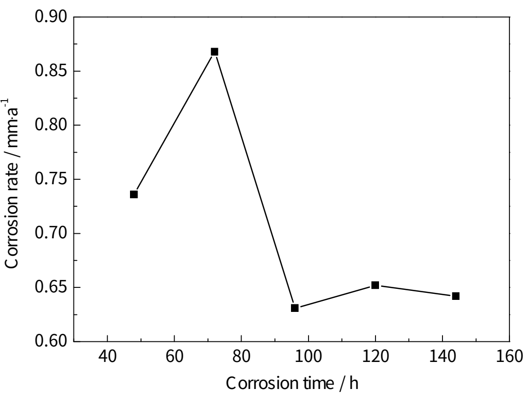


图 1 顶部腐蚀速率随腐蚀时间的变化图

Fig.1 Change curve of TLC rate with corrosion time

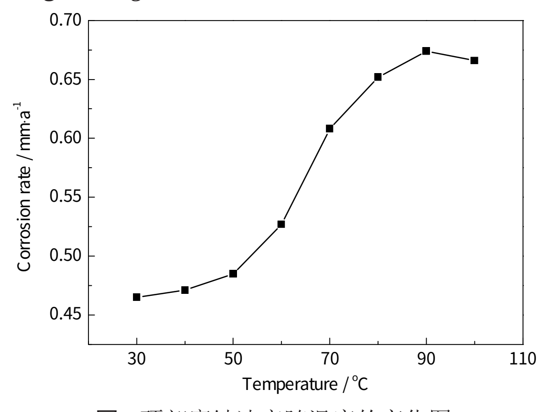


图 2 顶部腐蚀速率随温度的变化图

Fig.2 Change curve of TLC rate with temperature

3.2 腐蚀形貌分析

试验箱顶部试样腐蚀微观形貌图如图 3 所示。

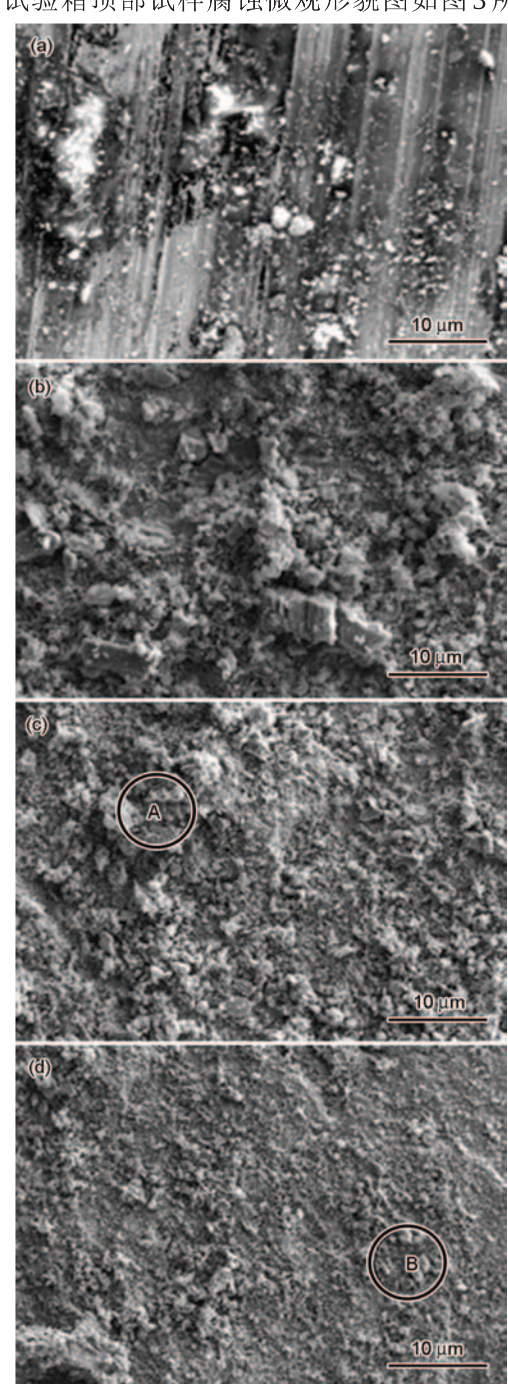
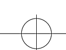


图 3 不同温度下试样的腐蚀形貌

Fig.3 Morphologies of top coupons at 40 ℃ (a), 60 ℃ (b), 70 ℃ (c) and 90 ℃ (d)



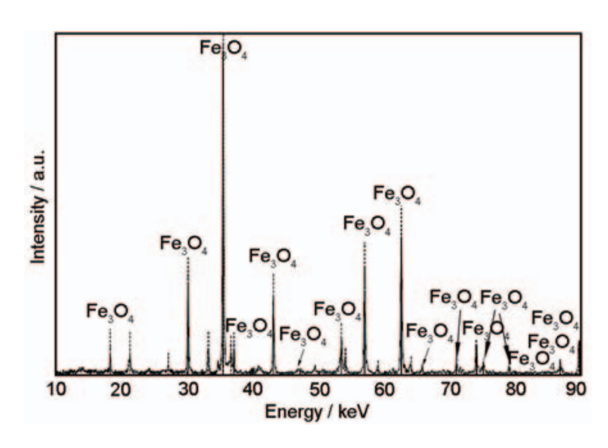


图4 腐蚀产物成分分析

Fig.4 Compositions of corrosion scale by XRD analysis

表1 腐蚀产物膜主要元素含量

Table 1 Compositions of corrosion scale by EDS analysis

(Atomic fraction / %)

Position	C	O	S	Cl	Fe
A	10.2	45.7	1.7	0.1	42.3
B	8.3	42.8	6.9	0.8	41.2

在低温时，试样腐蚀速率较慢，腐蚀程度较轻，由图3可以看出，在40 ℃时，试样表面受到轻微腐蚀，腐蚀较均匀。XRD对腐蚀产物进行分析显示 (图4)，此时的产物主要是保护性不强的Fe_3O_4以及Fe的其他化合物。当温度为60 ℃时，试样表面的腐蚀面积增大，经过一段时间的累积，由于重力作用，顶部腐蚀产物呈下坠状且质感较脆，腐蚀产物附着力不强，并不断有下端的腐蚀产物脱落。当温度达到70 ℃时，几乎整个试样表面均被腐蚀产物覆盖，腐蚀产物依然较为疏松但粘附力增强，不会出现大面积的脱落现象，基体表面逐渐生成了两层腐蚀产物膜，内层较致密外层疏松多孔。表1为温度70 ℃时，A区域处腐蚀产物的能谱分析。分析发现产物中含有S，可推测温度升高在一定程度上使原油中的硫活性增强，X65钢表面出现FeS和FeS_2等具有保护性的腐蚀产物，并随着温度的升高其致密性不断增强。当温度升高到90 ℃时，结合表1的能谱分析可推测基体表面形成一层较为致密的保护膜，它可以在一个相对简单的环境中对试样的基体起到保护作用。

4 结论

(1) 随着实验时间的增长，含硫原油对X65管线钢顶部腐蚀速率先增大后减小，最后在0.631~0.652 mm/a范围内小幅度波动趋于稳定。通过实验，在腐蚀时间达到144 h后试样的腐蚀速率趋于某一定值。

(2) 随着水浴温度从30 ℃逐渐增加到100 ℃，X65钢的平均腐蚀速度整体趋势是先增大后减小，在温度为90 ℃时腐蚀速率达到最大为0.674 mm/a，之后略有减小。

(3) 通过对腐蚀产物成分的对比分析可以发现，腐蚀产物中含有微量的Cl，这主要是原油中含有氯盐所致。腐蚀温度为40 ℃时腐蚀产物中主要成分为Fe_3O_4，在温度为60 ℃时产物中出现S，温度为90 ℃时腐蚀产物中出现FeS_2等具有保护性的腐蚀产物。

参考文献

[1] 柴成文, 路民旭, 张国安. 湿气管线的顶部腐蚀与防护对策 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 167

[2] Farelas F, Galicia M, Brown B, et al. Evolution of dissolution process at the interface of carbon steel corroding in a CO_2 environment studied by EIS [J]. Corros. Sci., 2010, 52 (2): 509

[3] 蒋秀, 屈定荣, 刘小辉. 湿气管线的顶部腐蚀研究概况 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 86

[4] Zhang Y N, Xu L N, Xie Y, et al. Corrosion behavior of Cr bearing low alloy steel with different Cr content in CO_2 Top-of-Line Corrosion environment [A]. Corrosion/2014 [C]. Houston, Texas: NACE, 2014: 4014

[5] 卜文平, 王剑梅. 高含硫原油储运问题研究 [J]. 油气储运, 2003, 22(7): 48

[6] 殷丽秋, 吴明, 修连强等. 油气管道的腐蚀行为与防护技术 [J]. 当代化工, 2013, 42(6): 832

[7] 陈建, 聂玲玲, 苗健等. 温度对X65钢元素硫腐蚀行为的影响 [J]. 西安工业大学学报, 2013, 33 (4) : 309

[8] 杨建炜, 章军, 曹建平等. 温度对管线钢H_2S/CO_2腐蚀行为的影响 [J]. 材料工程, 2011, 28(1): 87

[9] 刘正通, 赵杰, 王莹. 湿硫化氢环境中输气管道内腐蚀研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(6): 559

[10] Dugstad A. Top of line corrosion-impact of MEG and organic acid in the gas phase [A]. Corrosion/2014 [C]. Houston, Texas: NACE, 2014: 4832

